



TITLE:

Studies on Alternating Copolymerization with Alkylaluminum Halide(Abstract_要 旨)

AUTHOR(S):

Hirooka, Masaaki

CITATION:

Hirooka, Masaaki. Studies on Alternating Copolymerization with Alkylaluminum Halide. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213762>

RIGHT:

氏 名	弘 岡 正 明 ひろ おか まさ あき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 461 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies on Alternating Copolymerization with Alkylaluminum Halide (アルキルアルミニウムハライドを用いた交互共重合に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫 教 授 熊 田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はアルキルアルミニウムハライドを錯化剤としてオレフィン類とアクリル系モノマーとの交互共重合体を生成する反応について研究したもので5章よりなっている。

第1章においてはこの新しい錯化剤を用いることによってプロピレンとアクリルニトリルとの交互共重合体の生成に始めて成功した例を述べている。すなわち、従来この種の組合せは交互共重合しなかったがアルキルアルミニウムハライドをアクリルニトリルの錯化剤として用いることにより可能になった。この場合、トリアルキルアルミニウムや塩化アルミニウムでは効果がないこと、赤外スペクトルより重合体が交互構造であることを明らかにした。また、多くのモノマーの組合せについて検討を行ない、結局 Q—e 法で e 値が 0.5 より小さい A 群と大きい B 群に分類し、その組合せによって交互共重合が可能になること、アクリル系モノマーも錯化剤の助けによって可能になることを述べている。

第2章は交互構造に対する実験的証拠について述べている。すなわち、共重合体組成が仕込モノマーの組成の如何にかかわらず常に 1 対 1 であること、過剰モノマーがあっても重合終了後は単独重合しないこと、スチレン——メタクリル酸メチル共重合体は相当する 1 対 1 のランダムポリマーとは全く異なる NMR を示すこと、エチレン——アクリル酸メチル共重合体の赤外スペクトルにはエチレン——エチレンブロックに特有な 720 cm^{-1} の吸収がないこと、熱分解ガスクロマトグラフィーでモノマー回収率が異なることを見出した。

第3章はこの共重合の反応速度を研究したものである。アクリル酸メチルとスチレンとの交互共重合では重合速度は錯化剤濃度に比例するが、過剰のアクリル酸メチルやスチレンの濃度に関係となり、また重合活性化エネルギーも 1.82 kcal/mol と小さいことを明らかにした。また、ラジカル重合であることの推定として、重合速度に対して酸素または過酸化物の促進効果、その 1/2 乗に比例すること、その分解速度にはほぼ等しいこと、カチオン重合とは異なる点をあげている。

第4章はモノマー錯体の構造と性質について述べている。アクリルモノマーとアルキルアルミニウムハ

ライドとの間の錯体形成については赤外スペクトルにおけるカルボニル基吸収の変化, NMR におけるアクリルモノマーのプロトンの変化を指摘し, さらに紫外スペクトルにおける吸収変化より錯体形成平衡定数が多いことを推定している。一方, この錯体とA群のオレフィンモノマーとの作用については新たに錯体を生成するか否かは紫外スペクトル, 氷点降下法では検出できず, 生成していてもその量は少ないものと推定している。しかしB群モノマーと錯化剤との錯体が直接重合に参加していることは極性溶剤を加えて錯体を分解させると重合が停止することより明らかであるとしている。

第5章では共重合機構について述べている。まず, 開始反応については通常のラジカル開始ではなく, 錯体による安定ラジカルの発生によるとしている。また, 生長反応については2つのモノマー間の電荷授受による錯体は通常の条件では見られないので, 生長ラジカル末端で起るものと推定し, これにより交互共重合体を生ずるのであろうと提案した。

論文審査の結果の要旨

交互共重合体は SO_2 , 無水マレイン酸などの極性の高いモノマーについてはオレフィンなどのドナーモノマーとの間に生成することが従来より知られている。しかし, アクリルモノマーなどの中程度の極性モノマーにはその能力がなかったが, 著者はルイス酸, とくにアルキルアルミニウムハライドで錯化することにより, オレフィン類との交互共重合体の生成が可能になることを始めて見出したのである。すなわち, この方法により, プロピレンとアクリルニトリル, スチレンとメタクリル酸メチル, エチレンとアクリル酸メチルの1対1共重合体を得, これが交互構造であることを赤外スペクトル, NMR, 熱分解ガスクロマトグラフィーなどで推定した。

この共重合がラジカル重合であることは過酸化物で開始され, 重合速度は過酸化物の濃度の $\frac{1}{2}$ 乗に比例することから推定されるが, 重合速度は過剰のモノマー濃度に関係であり, 錯化モノマーが重合に関係していることを述べている。アクリルモノマーと錯化剤との錯体形成は赤外, 紫外および NMR スペクトルより認められ, その生成平衡定数もかなり大きい, これとオレフィンとの錯体形成については証拠は得られなかった。

この重合機構については結論は得られていないが, 生成ラジカルの末端で2つのモノマーが錯体形成をしているものとして機構を推定している。

以上著者はアクリル系モノマーの新しい交互共重合体の生成に始めて成功したもので, その生成機構についても, またポリマーの交互構造についてもかなりの点でその内容を明らかにし, 新しい重合分野の開拓に貢献したものと思われ, 学術的にも工業的にも寄与するところが少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。